

ЯО ИННОКЕНТИЙ МИХАЙЛОВИЧ

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО
И ТУГОПЛАВКИХ БЕСКИСЛОРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

02.00.16 - Химия композиционных материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань 2000

Работа выполнена на кафедре технологии пластических масс Казанского государственного технологического университета.

Научный руководитель:

- доктор технических наук,
профессор О. С. Сироткин

Официальные оппоненты:

- доктор технических наук,
профессор В. Г. Хозин

- кандидат технических наук,
с. н. с. В. М. Гонюх

Ведущая организация:

- Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН
(ИСМАН), г. Черноголовка

Защита диссертации состоится « 7 » июня 2000 года в 11³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 063.37.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К Маркса, 68 (зал заседания ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ

Автореферат разослан « 5 » мая 2000 года

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947689

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент

Н. А. Охотина

Актуальность темы. На современном этапе технического развития все большую роль приобретают конструкционные изделия, изготовленные из специальной технической керамики на основе таких химических соединений, как карбиды, бориды и нитриды, что обуславливается рядом их уникальных свойств (повышенная износостойкость, тугоплавкость, высокая твердость, стойкость к воздействию высоко нагретых агрессивных сред). Данные свойства подобных соединений позволяют использовать изготовленные из них изделия в самых жестких условиях эксплуатации при воздействии абразивного износа, значительных механических нагрузок и т. д. Однако их изготовление требует больших экономических и временных затрат, связанных с продолжительным высокотемпературным (свыше 1700°C) спеканием в вакуумной, инертной или восстановительной средах, что сказывается на себестоимости подобных керамических изделий.

В связи с чем выбор направления по созданию керамоподобных материалов, сочетающих свойства традиционной керамики, но с более энергосберегающей технологией получения, можно считать весьма перспективным.

Цель работы: Разработка новых композиционных керамических материалов (ККМ) на основе полворганосилоксанового связующего и ряда тугоплавких бескислородных наполнителей, включая:

- исследование процесса структурирования кремнийорганического связующего, оптимизация его состава и свойств;
- изучение физико-химических процессов, происходящих на межфазной границе композитов до и во время их термообработки и установление на основе полученных данных технологических параметров получения новых ККМ.

Научная новизна:

- Разработан ряд новых по составу и структуре материалов на основе кремнийорганического связующего и бескислородных наполнителей.
- Впервые показано, что адсорбционная способность подобных наполнителей по отношению к основному компоненту связующего (полидиметилсилоксану) возрастает в следующем ряду: $\text{BN} < \text{AlN} < \text{TiB}_2 < \text{TiC} < \text{Si}_3\text{N}_4 < \text{SiC}$;
- Установлено, что в условиях воздействия температуры в интервале $20-900^{\circ}\text{C}$ в процессе термоокислительной деструкции полворганосилоксана происходит образование полимерной силикатной структуры, являющейся связывающей (матричной) фазой ККМ;
- Показано, что при температурах порядка 900°C при контакте продуктов деструкции связующего с поверхностью тугоплавких бескислородных наполнителей в результате межфазных взаимодействий происходит образование химических связей, влияющих на конечные свойства ККМ.

Практическая значимость работы: Получены новые ККМ, характеризующиеся значительной прочностью, твердостью, а также высокой стойкостью к воздействию нагретых агрессивных сред. Разработанные материалы, полученные по энергосберегающей технологии, предназначены для замены традиционной технической керамики и эксплуатации в жестких условиях при одновременном воздействии высоких температур и химически активных сред. Подобные ККМ могут быть использованы в качестве термостойких изделий в цветной металлургии для литейной оснастки металлургических агрегатов вместо стандартно используемых футеровочных покрытий, а также для изготовления различных конструкционных изделий, эксплуатируемых в подобных условиях.

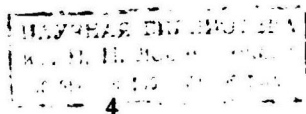
В настоящее время указанные ККМ проходят натурные испытания в УрО ИХТТ РАН (г. Екатеринбург) на предмет их использования в качестве материала для изготовления чехлов погружных термопар алюминиевых электролизеров. Также данные материалы были применены в литейном цехе ГКНПЦ ракетно-космического завода им. М. В. Хруничева в виде защитных огнеупорных плиток при футеровке плавильных ванн, разливочных ковшей и желобов металлопроводов в местах наиболее интенсивной коррозии шамотной и глиноземной термоизоляции, что позволило увеличить срок службы стандартных футеровочных покрытий указанных металлургических агрегатов.

Апробация результатов. Результаты работы докладывались на:

- Ежегодных научных сессиях КГТУ (1998, 1999, 2000 гг.).
- 9 Международной конференции молодых ученых «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС», 1998, г. Казань;
- 12 Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-98», 1998, г. Москва;
- 18 Российской школе «Проблемы проектирования неоднородных конструкций», посвященная 75-летию академика В. П. Макеева; 1999, г. Миасс;
- Всероссийской научно-технической конференции «Композиционные материалы в авиационной и народном хозяйстве»; 1999, г. Казань;
- Научно-практической конференции «Энергосбережение в химической технологии 2000», г. Казань, 2000.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, включая 3 статьи и одну заявку на изобретение.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Диссертация изложена на 188 страницах, включает 33 рисунка и 17 таблиц. Библиографический список включает 195 наименований.



ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования: В качестве компонентов связующего холодного отверждения были использованы следующие промышленные кремнийорганические продукты: 1) основной компонент - α, ω -дигидроксиполдиметил-силоксан СКТН-А с нач. вязкостью 1,9 Па·с. 2) Катализатор отверждения - диэтилдикаприлат олова К-18 (завод СК им. С. М. Кирова). 3) Структурирующий агент - частично гидролизированный тетраэтоксисилан (этилсиликат) ЭТС - 40. 4) Модифицирующая добавка - олигоэтилсилоксан марки ПЭС-5 с нач. вязкостью 0,2 Па·с (завод «Химпром» г. Новочебоксарск). В качестве наполнителей были использованы следующие бескислородные соединения: SiC, TiC, Si₃N₄, AlN, BN, TiB₂. Все порошки наполнителей получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка).

Исследование процесса структурирования связующего проводились на Фурье-спектрографе «Perkin Elmer» 16 PC FT-IR. Параметр сетчатой структуры ρ_c (концентрация поперечных связей) определялся на приборе Догадкина и на релаксометре сжатия. Реологические свойства связующего при его модификации изучались на ротационных вискозиметрах Реотест и Реотрон. Вязкостные параметры наполненных систем получали на вискозиметре РВ-8, прочность отвержденного связующего изучали на разрывной машине FM-250.

Характеристика порошков наполнителей. Удельная поверхность порошков $S_{уд}$ оценивалась по адсорбции воздуха при температуре жидкого азота. Уточненное значение удельной поверхности, а также средний размер зерна и процентное гранулометрическое распределение порошков определяли на приборе Fritsch Particle Sizer analizette 22. Фазовый состав используемых порошков исследовался методом PCA (прибор ДРОН-3). Химический анализ порошков для выявления элементного состава проводился по стандартным методикам.

Процесс межфазного адсорбционного взаимодействия полидиметилсилоксана с поверхностью наполнителей изучали оптическим методом на интерферометре ИТР-2, отслеживающего изменение концентрации раствора полимера. **Физико-механические характеристики** термообработанных композиционных материалов (плотность, пористость, твердость, механическая прочность, термостойкость) изучались по стандартным методикам.

Деструктивные процессы и структурные превращения фаз при термообработке изучались методами ДТА (дериватограф MOM «Paulic-Erdey»), PCA (прибор ДРОН-3), ИК-спектроскопией (Фурье-спектрограф «Perkin Elmer» 16PC FT-IR). Методом электронной микроскопии (микрозондовый анализатор Суперпроб 733) получены фотоснимки зерен исходных порошков наполнителей при различном увеличении изображения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Исследование процесса отверждения и оптимизация состава полиорганосилоксанового связующего

Целью данной части работы являлось установление оптимального состава силоксанового связующего в зависимости от его эксплуатационных характеристик. Выявление состава осуществлялось на основе прочностных показателей отвержденного материала (модуль упругости E при 100% удлинении), параметра сетчатой структуры ρ_c , а также вязкостных характеристик смеси. При этом ставилась задача изучения процесса структурирования системы полидиметилсилоксан (ПДМС) - ЭТС в зависимости от количества введенного ЭТС и К-18.

На ИК- спектрах исходных и отвержденных ЭТС-40 и СКТН-А наблюдались:

- а) полоса 1275 см^{-1} , характерная для колебаний связи $\text{Si} - \text{CH}_3$;
- б) две полосы в области $1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ - силоксановые связи в линейной части каучука, и полоса 1020 см^{-1} (связь $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ в сшитой части каучука);
- в) полоса поглощения 970 см^{-1} , показывающая наличие групп SiOC_2H_5 ;
- г) полосы поглощения при $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, характерные для OH^- групп.

При отсутствии в смеси алкоксигрупп сшивка каучука случае идет в основном только за счет собственных концевых гидроксильных групп ПДМС (уменьшение интенсивности полос $3200 - 3600\text{ см}^{-1}$). При постепенном добавлении в СКТН этилсиликата наблюдается изменения интенсивности полос поглощения при 970 см^{-1} , 1020 см^{-1} , в области $1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ и $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о непрерывном уменьшении в процессе структурирования содержания в смеси OH^- групп и увеличении содержания $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ связей в сшитой части полимера. При 40% введении весь структурирующий агент расходуется на образование дополнительных связей в сшитой части ПДМС - идет непрерывное уменьшение интенсивности полос $1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$, $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ и увеличение интенсивности полосы 1020 см^{-1} как результат роста плотности сетки каучука. Уменьшение интенсивности полосы 970 см^{-1} указывает на расходование этоксигрупп с образованием частых поперечных сшивок.

В ходе структурирования в системе возможно протекание одновременно нескольких процессов: гомополиконденсации ЭТС, вулканизации макромолекул ПДМС между собой, и сополиконденсации указанных продуктов. Преимущественное течение того или иного процесса определяется количеством введенного ЭТС. При его малом содержании лимитирующей стадией является реакция вулканизации с образованием редкой сетки. При большем содержании (40-50%) структурирование лимитируется гидролитической конденсацией алкоксисилана с образованием частых поперечных силоксановых связей. В технологическом плане необходимо стремиться к преимущественному течению сополиконденсации с образованием прочной и эластичной сетчатой структуры, что возможно лишь при определенном соотношении компонентов.

В процессе оптимизации композиций при добавлении в ПДМС менее вязкого продукта наблюдается понижение вязкости исходной смеси в интервале с 1,9 до 0,9 Па·с (табл. 1). Исследование влияния вводимого ЭТС на глубину процесса структурирования показало, что степень сшивки отвержденных смесей (а следовательно и их механическая прочность) возрастает прямо пропорционально содержанию ЭТС (табл. 2). Однако при его содержании более 40% рост числа поперечных связей приводит не только к снижению вязкости и повышению прочности, но и к одновременному росту хрупкости и потери эластичности отвержденного материала. При соотношении ПДМС и ЭТС как 10:4 об. част. реализуется оптимальное сочетание прочности и эластичности, в результате чего данная композиция компонентов была принята в качестве базовой (модифицируемой) смеси для проведения дальнейших экспериментов.

Таблица 1. Изменение вязкости исходных композиций связующего

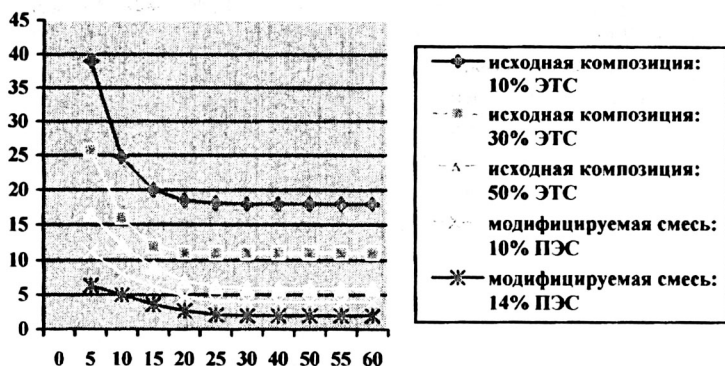
Содержание этилсиликата ЭТС, %	Вязкость исходных композиций, Па·с
10	1,81
20	1,52
30	1,20
35	1,05
40	0,92
45	0,76
50	0,61

Таблица 2. Характеристики отвержденных композиций

Содержание этил- силиката ЭТС, %	пс (релаксометр сжатия), моль/л	пс (прибор До- гадкина), моль/л	Модуль упругости, МПа
10	0,34	0,34	1,4
20	0,45	0,47	1,9
30	0,63	0,60	2,6
35	0,72	0,78	3,0
40	0,91	0,93	3,9
45	1,11	1,18	4,8
50	1,46	1,53	5,7

Однако, исследования на вискозиметре РВ-8 показали, что исходная вязкость подобной смеси слишком велика, так как при введении в нее наполнителя начальная вязкость композиции еще до начала отверждения возрастает свыше 600 Па·с и дальнейшая переработка ее в изделие значительно затруднена. В этой связи появилась необходимость снижения начальной вязкости базовой смеси связующего с возможным сохранением её прочностных характеристик при отверждении. Из полученных кривых течения видно (рис.1), что при введении добавки ПЭС-5 начальная вязкость системы значительно снижается:

Рис.1 Кривые течения различных составов (в отсутствие структурирования)



Из таблицы 3 видно, что 10% (от ПДМС) введение олигоэтилсилоксана понижает начальную вязкость базовой смеси с 0,92 до 0,32 Па·с. При этом наблюдается некоторое снижение параметра сетчатой структуры n_c и модуля упругости E отвержденной композиции с 3,9 до 3,3 МПа (см. табл. 4).

Таблица 3. Изменение вязкости исходных композиций связующего

Содержание ПЭС-5 в базовой смеси, %	Вязкость исходных композиций, Па·с
2	0,92
4	0,84
6	0,66
8	0,49
10	0,32
12	0,28
14	0,20

Таблица 4. Характеристики отвержденных модифицированных смесей

Содержание ПЭС-5 в базовой смеси, %	n_c (по релаксометру сжатия), моль/л	n_c (по прибору Догадкина), моль/л	Модуль упругости E при 100% растяжении, МПа
2	0,88	0,91	3,9
4	0,83	0,87	3,8
6	0,78	0,75	3,7
8	0,74	0,71	3,5
10	0,67	0,68	3,3
12	0,53	0,56	2,6
14	0,44	0,47	1,8

Для направленного регулирования жизнеспособности композиций оптимизировалось количество вводимого катализатора отверждения в пределах 0,5 - 2% от ПДМС. Исследование вязкостных характеристик отверждающихся композиций на приборе Реотрон показало, что время вязко-текучего состояния не модифицированной композиции при 1% содержании К-18 составило 35 минут, что вполне достаточно для формирования заготовки ККМ. При добавлении 10% этилсиликсана время жизнеспособности увеличивается на 5-6 минут.

Таким образом оптимальный состав полиорганосилоксанового связующего холодного отверждения представляется следующим образом, об. част.:

СКТН-А — 100; ЭТС-40 — 40; ПЭС-5 — 10; К-18 — 1,0

Время жизни композиции составляет 40 мин., начальная вязкость - 0,32 Па·с; модуль упругости отвержденной смеси - 3,3 МПа.

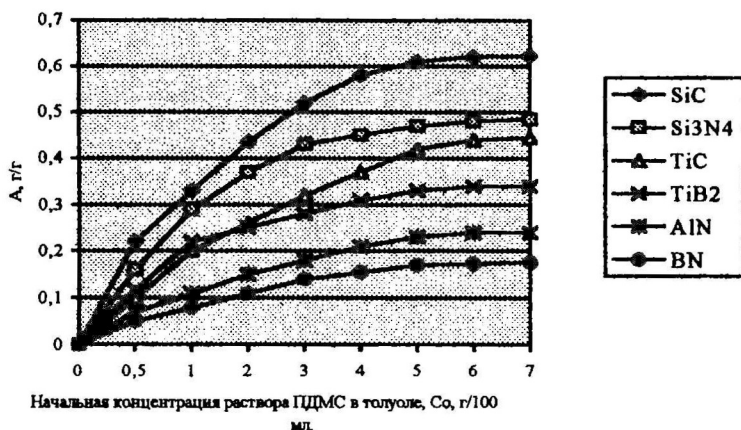
Следует учесть, что рассмотренные выше закономерности и механизмы холодного отверждения при вводе значительного количества наполнителя в смесь могут существенным образом измениться. Несмотря на это, получаемые при прессовании заготовки композитов после завершения процесса отверждения имели достаточно высокую механическую прочность, что говорит о правильном подборе состава полиорганосилоксанового связующего.

2. Исследование процессов, происходящих на границе раздела фаз композиционных материалов

Свойства композиционных материалов во многом определяются процессами, протекающие на границе раздела фаз связующее - наполнитель, определяемого при прочих равных условиях химической природой вводимого компонента.

Предварительная оценка степени межфазного взаимодействия исходных составляющих ККМ на стадии их смешения была проведена оптическим методом на приборе интерферометре ИТР-2. Полученные данные по изменению разности показателей преломления исследуемого и стандартного раствора полимера в растворителе (за счет измерения относительной величины смещения интерференционных полос), свидетельствуют об увеличении адсорбционной способности предварительно прокаленных порошков наполнителей по отношению к основному компоненту связующего полидиметилсилоксану в следующем ряду: $\text{BN} < \text{AlN} < \text{TiB}_2 < \text{TiC} < \text{Si}_3\text{N}_4 < \text{SiC}$. Видно, что максимальная адсорбция макромолекул из различных по концентрациям разбавленных растворов ПДМС достигается на поверхности SiC (рис. 2), что вероятно, связано с его наибольшим (в сравнении с другими наполнителями) химическим сродством к силиксам. Следовательно, можно предположить, что отформованные заготовки композитов на основе SiC будут обладать высокими прочностными характеристиками вследствие сильного адсорбционного взаимодействия компонентов.

Рис. 2. Адсорбционная способность наполнителей



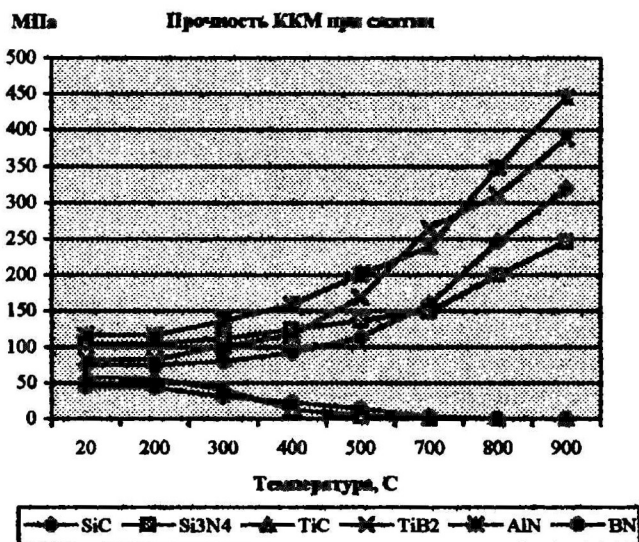
3. Исследование межфазных процессов при термообработке ККМ

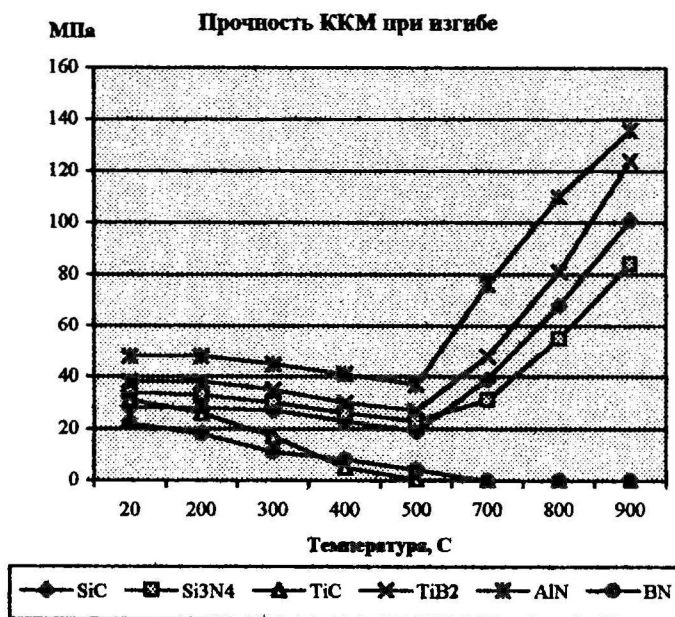
а) Получение образцов и изучение свойств ККМ. Заготовки ККМ изготавливались путем смешения компонентов и формования полученной массы методом полусухого прессования. Опытным путем было установлено, что наиболее оптимальное соотношение наполнитель-связующее соответствует 90:10 масс %. Отклонения от него приводили к появлению некачественных заготовок. После завершения процесса отверждения связующего при 20°C заготовки приобретали достаточную механическую прочность (рис. 3а, 3б). С целью придания композитам эксплуатационных характеристик проводилась их термообработка в воздушной атмосфере. При $t = 400-500^{\circ}\text{C}$ наблюдается процесс удаления органической составляющей связующего и формирование пористого каркаса ККМ (что отражается на ходе прочностных кривых - значения прочности при изгибе незначительно снижаются - рис. 3а). Далее, образуемая при термодеструкции связующего стеклофаза формирует прослойку между частицами наполнителя, что способствует связыванию отдельных зерен в монолитный микропористый материал. Обожженные образцы были испытаны на физико-механические показатели. Полученные результаты (табл. 5) свидетельствуют о высокой прочности, термо- и химической стойкости ККМ. Видно, что свойства материалов значительно отличаются друг от друга, несмотря на один и тот же вид связующей фазы, в связи с чем причины поведения каждого ККМ при его обжиге следует рассматривать отдельно в зависимости от типа вводимого наполнителя.

Таблица 5. Свойства полученных композиционных материалов

Свойства ККМ после термообработки (900°C)	Материал наполнителей			
	SiC	Si ₃ N ₄	AlN	TiB ₂
Физико-химические свойства:				
Плотность, кг/м ³	2,13	2,03	3,00	2,44
Пористость, %	1,52	1,91	0,39	0,57
Температура верхнего предела эксплуатации, °C	с в ы ш е 1300			
Термостойкость, число теплосмен 900- 20- 900°C	14	10	26	19
Потеря массы в расплаве алюминия и криолита, %	отсутствует			
Механические свойства:				
Прочность при сжатии, МПа	320	250	450	400
Прочность при изгибе, МПа	105	94	174	157
Микротвердость, ГПа	1,8	1,5	3,2	2,0

Рис. 3а Прочностные характеристики ККМ в зависимости от температуры термообработки



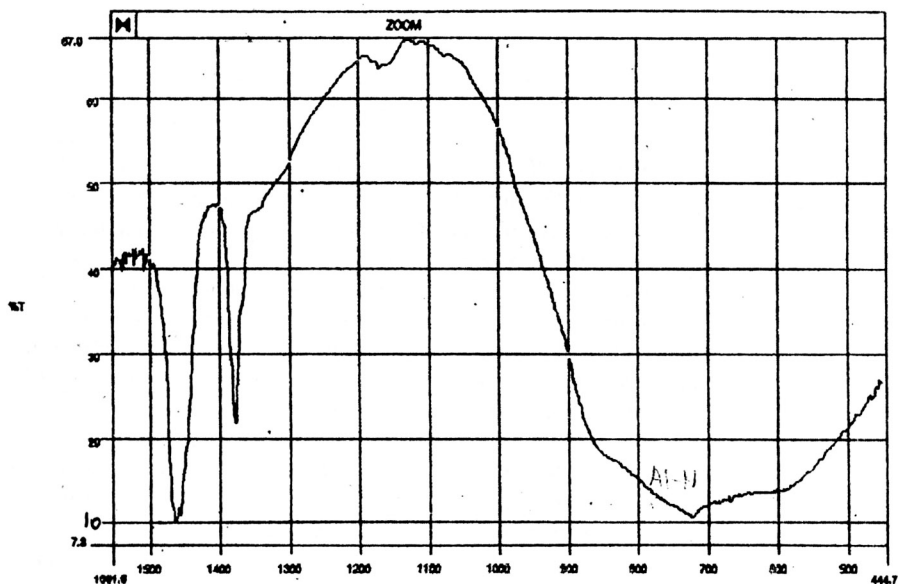


б) Анализ деструктивных процессов полимерной матрицы и структурных превращений самого наполнителя в процессе термообработки ККМ необходимы как для выявления причин изменения свойств материалов, так и для правильного подбора режима их обжига. По данным ДТА процесс термодеструкции отвержденного полиорганосилоксанового связующего при введении в него порошков наполнителей претерпевает большие изменения. Деструкция ненаполненного каучука в начале происходит без изменения массы навески до 280°C с эндотермическим эффектом дополиконденсации и удаления остатков непрореагировавших алкокси- и гидроксигрупп. Затем наблюдается спад кривой потери массы в интервале 300-500°C, сопровождающийся экзотермическим эффектом, связанным с окислением органических радикалов. Выше 500°C идет частичная деполимеризация: происходит разрыв Si-O-Si связей и разложение сшитого полимера на низкомолекулярные реакционноспособные продукты с образованием силоксановых циклических три- и тетрамеров.

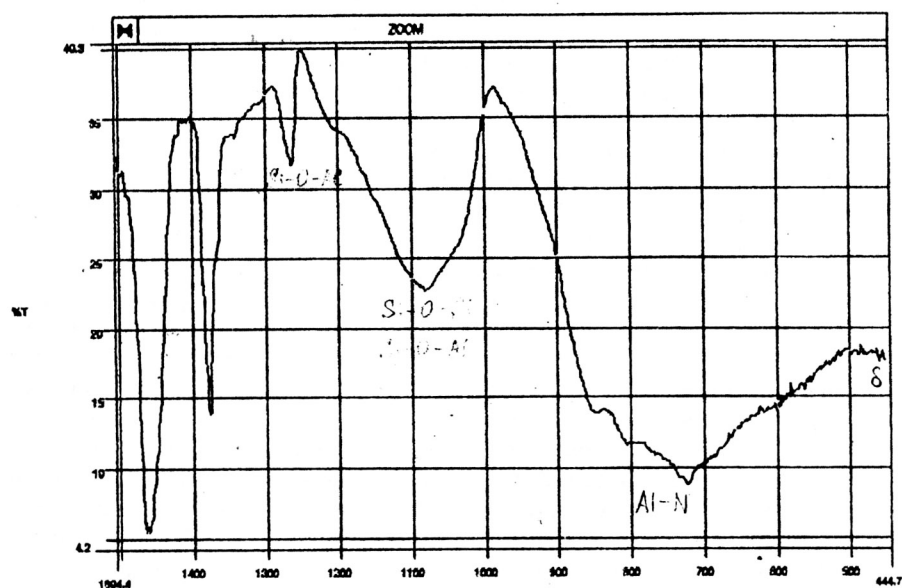
В случае значительного наполнения связующего указанные эффекты смещаются в область более высоких температур: процесс потери массы не наблюдается вплоть до 330-380°C. Причина смещения деструкции в область более высоких температур объясняется физическим удерживанием макромолекул ПДМС частицами наполнителя за счет адсорбционного взаимодействия между ними.

Далее, при повышении температуры происходит преобразование полиорганосилоксанов в предельно сшитую силикатную структуру за счет высвобождения одной свободной валентности у кремния, что отмечено экзо- и эндотермическими эффектами на кривых ДТА. С помощью РСА показано, что при 900°C отвержденный ненаполненный полиорганосилоксан при окислении переходит в аморфный SiO_2 , а также частично кристаллизуется в виде α -кварца и α -тридимита. Формирование аморфных силикатов со следами присутствия упорядоченных кристаллических структур также подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Однако по данным табл. 5, несмотря на один и тот же вид связующей фазы, свойства полученных ККМ значительно отличаются друг от друга. Кроме того, на модельных опытах было установлено, что материал на основе стеклообразного кремнезема в среде расплава алюминия в Na_3AlF_6 (криолите) полностью разрушается в течение 3 часов. Поскольку все полученные материалы (кроме ККМ на основе TiC и BN) имели высокую химическую устойчивость в данной активной среде, то это означает, что связующая стеклофаза не оказывает определяющего влияния на конечные свойства материалов. Следовательно, образование силикатных структур не может однозначно определять значительное повышение физикохимических характеристик композитов.

в) Изучение межфазных процессов при термообработке ККМ позволяет предположить, что причина повышения их физико-механических показателей лежит также в процессах, происходящих на границе раздела фаз. При контакте поверхности зерна и продуктов деструкции связующего происходит их химическое взаимодействие с образованием химических связей. За счет включения в силикатную структуру элементов, входящих в состав наполнителей, образуются стеклообразные структуры, способствующие сближению отдельных частиц и упрочнению связи между ними, что видно по возрастанию прочности материалов. Так, например, для ККМ на основе AlN , обладающего наиболее высокими физико-механическими параметрами, причина повышения характеристик в начале связывалась с происходящими в дисперсной фазе полиморфными переходами из гексагональной сингонии AlN в кубическую, что способствует упрочнению материала. Однако, рентгенограммы четко фиксируют лишь наличие гексагонального AlN как до так и после обжига. Предположение, что причиной повышения параметров ККМ является замещение у силикатных структур части атомов кремния на атомы алюминия и образования тем самым на границе раздела фаз переходных связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ подтверждается ИК-спектроскопией. На спектрограммах отмечено появление новых характеристических пиков при 1262 и 1080 cm^{-1} , отсутствующих у исходных компонентов ККМ, также термообработанных при 900°C. Данные пики (рис. 4) по данным литературных источников могут приписываться как кремнийкислородной связи (1080 cm^{-1}), так и валентным ассиметричным ν_{as} колебаниям указанной алюмосилоксановой связи с участием атомов Al с координационным числом 4.



CM-1



CM-1

Рис. 4 Пример ИК-спектров исходного термообработанного порошка AlN и ККМ на основе AlN

В случае композитов на основе TiB_2 кривые TG показывают прирост массы ККМ в области температур 800-850°C за счет образования при окислении диборида титана новых соединений в виде TiO_2 и TiBO_3 (что подтверждается данными РСА). Внутри материала четко фиксируется наличие связующей фазы в виде аморфного и кристаллического B_2O_3 . Взаимодействию материала с указанной выше агрессивной средой препятствует: во-первых, образование тонкого поверхностного слоя TiO_2 , во-вторых, плохое смачивание не окисленных инертных частиц диборида титана расплавом алюминия, в-третьих, заполнение пор образующимся оксидом бора с образованием закрытой микропористой структуры, препятствующей затеканию расплава внутрь композита. Поскольку материал гидролитически стоек, температура размягчения - свыше 980°C (что значительно выше $T_{\text{пл}} \text{B}_2\text{O}_3$), то это дает основание предполагать модификацию B_2O_3 -фазы в боросиликатную структуру со связями Si-O-B, придающих всему материалу высокую термо- и химическую стойкость. Кроме того, с помощью ИКС показано образование на межфазной границе координационной связи между титаном и кремнием, что нашло свое подтверждение на спектрограммах: полученному пику при 950 см^{-1} отвечает валентное колебание боросиликатной связи; при 490 см^{-1} - хемосорбционной связи Si-O-Ti.

Повышение прочности композитов на основе SiC и Si_3N_4 можно также объяснить упрочнением пористого каркаса ККМ за счет межфазного взаимодействия между связующей прослойкой и поверхностью наполнителей. При этом образуются граничные связи между силикатным и карбидным (нитридным) атомами кремния, связанными кислородным мостиком. Это подтверждается полученными пиками, характерными для кремнийкислородной связи, смещенными в область более низких частот за счет изменения параметров вновь образованной связи Si-O-Si (1075, 800, 452 см^{-1}). Однако более низкая интенсивность пиков, а также их малая величина смещения свидетельствуют о недостаточно сильном межфазном химическом взаимодействии между наполнителем и продуктами деструкции связующего. На практике это проявляется в низкой (по сравнению с другими композитами) прочности материалов. Химическая стойкость данных ККМ объясняется тем, что при контакте расплав криолита взаимодействует только с оксидной пленкой, образуемой на поверхности ККМ. Дальнейшее взаимодействие прекращается, т. к. SiC и Si_3N_4 не вступают в реакцию со средой, о чем свидетельствует отсутствие потери массы в модельных экспериментах. Однако несмотря на отсутствие потери массы данные ККМ не рекомендованы для использования в качестве футеровочных изделий вследствие высокой пористости и, соответственно, высокой вероятности проникновения среды вглубь материалов после растворения защитной оксидной пленки.

г) Обобщая полученные результаты, предложена энергосберегающая технологическая схема изготовления ККМ (рис 5), позволяющая получать материалы с рядом свойств, характерных для керамики высокотемпературного получения.

Рис. 5

Принципиальная технологическая схема получения ККМ

1. Прокаливание исходного порошка наполнителя

температура прокаливания - 120°C

время прокаливания - 3 ч

2. Смешение исходных компонентов связующего

время смешения компонентов - 20 мин

порядок смешения - СКТН - ПЭС - ЭТС

3. Приготовление исходной массы

соотношение связующее-наполнитель - 10:90 масс. част.

время смешения до добавления К-18 - 30 мин

время смешения после добавления К-18 - 10 мин

время вакуумирования исходной массы - 15 мин

4. Формование заготовок ККМ

метод формования - холодное полусухое прессование

усилие прессования полученной шихты - 500 кГ/см²

5. Доотверждение заготовок ККМ

время полного отверждения - 24 ч

температура отверждения - 20 °C

6. Термообработка материалов

предварительная термообработка:

диапазон температур - 20-400°C

скорость подъема t° - 5 °C/мин

выдержка при max. t° - 15-20 мин

основной обжиг:

диапазон температур - 400-900°C

скорость подъема t° - 3 °C/мин

выдержка при max. t° - 30-40 мин

охлаждение:

время охлаждения - 5-7 ч

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые по составу, структуре и свойствам композиционные керамические материалы (ККМ) на основе полиорганосилоксанового связующего и ряда тугоплавких бескислородных наполнителей.

2. Оптимизирован состав кремнийорганического связующего и показано, что:

а) в процессе отверждения силоксановых композиций ЭТС является дополнительным структурирующим агентом каучука. Лимитирующей стадией процесса отверждения является реакция взаимодействия алкоксигрупп ЭТС и гидроксильных групп ПДМС, ведущая к образованию более сшитой структуры;

б) степень сшивки отвержденных смесей (а следовательно и их механическая прочность) возрастает прямо пропорционально содержанию ЭТС. Однако при его содержании более 40% рост числа поперечных связей приводит не только к росту прочности, но и к одновременному росту хрупкости и потери эластичности отвержденной смеси. При соотношении ПДМС и ЭТС как 10 : 4 об. част. реализуется оптимальное сочетание прочности и эластичности;

в) введение в исходную композицию 10% ПЭС-5 позволило снизить вязкость смеси до оптимальной (т. е. позволяющей вести переработку исходных материалов ККМ) с сохранением прочностных характеристик отвержденного связующего в необходимом интервале;

г) концентрационное варьирование К-18 в интервале 0,5-1,0 масс % позволяет направленно регулировать жизнеспособность смесей в пределах 35-70 мин.

В результате предложен следующий оптимальный состав связующего (об. част.): СКТН-А — 100; ЭТС-40 — 40; ПЭС-5 — 10; К-18 — 1,0.

3. Установлено, что увеличение межфазного адсорбционного взаимодействия наполнителей по отношению к основному компоненту связующего (полидиметилсилоксану) происходит в ряду: $\text{BN} < \text{AlN} < \text{TiB}_2 < \text{TiC} < \text{Si}_3\text{N}_4 < \text{SiC}$.

4. Показано, что в процессе термообработки ККМ на границе раздела фаз протекает химическое взаимодействие продуктов термодеструкции кремнийорганического связующего с поверхностью наполнителя с образованием химических связей. Их образование, определяемое в наибольшей степени природой наполнителя, оказывает существенное влияние на конечные физико-механические характеристики ККМ.

5. Предложен состав и технологические параметры получения термо- и химически стойких материалов различного функционального назначения. Показано, что наиболее перспективными ККМ, устойчивыми к воздействию высоконагретых агрессивных сред, композиты на основе AlN и TiB_2 .

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Яо И. М., Сироткин О. С. КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО С УЛУЧШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ // Тез. докл. 9 Междунар. конф. молодых ученых «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС»; Казань: КГТУ, 1998, с. 172.
2. Яо И. М., Сироткин О. С. МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО И КЕРАМИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ // Тез. докл. 12 Междунар. конф. молодых ученых «МКХТ-98»; ч. 2, М.: РХТУ, 1998, с. 87.
3. Яо И. М., Сироткин О. С. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ТУГОПЛАВКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ // Тез. докл. 18 Росс. Школы по проблемам неоднородных конструкций. Миасс: МНУЦ, 1999, с. 46.
4. Яо И. М., Сироткин О. С. ККМ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ТУГОПЛАВКИХ БЕСКИСЛОРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ // Сб. трудов. 18 Российской Школы по проблемам неоднородных конструкций. Миасс: МНУЦ, 1999, с. 120-124.
5. Яо И. М., Сироткин О. С. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ // Тез. докл. Всерос. научно-технич. конф. «Композиционные материалы в авиостроении». ч. 1. Казань: КГТУ им. А.Н. Туполева, 1999, с. 26.
6. Сироткин О. С., Яо И. М. РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ККМ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ // Тез. докл. Там же, ч. 2, с. 42.
7. Яо И. М., Сироткин О. С. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО И КЕРАМИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ // Аннот. сообщений Научной Сессии. Казань: КГТУ, 1999, с. 26.
8. Сироткин О.С., Хузиахметов Р.Х., Яо И. М. АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ККМ // Сб. трудов «Структура и динамика молекулярных систем». Казань: КГУ, 1999, Выпуск 4, с. 291-295.
9. Яо И. М., Черепанов В. Д., А. Ш. Фахрутдинов ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНИТЕЛИ. Стекло и Керамика, 1998, № 6, с. 24-26.
10. Яо И. М., Сироткин О. С. ПРЕСС-МАТЕРИАЛЫ // Заявка на Патент РФ № 99123805/ 04 (025183), МКИ С 08 L 83/04; приоритет от 12 ноября 1999 г.

Сонскатель



Яо И. М.

Заказ **133**

Тираж 80 экз. Печать RISO

Офсетная лаборатория КГТУ 420015, г. Казань ул. К. Маркса, 68

200